

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ — ПОЛИМЕР — МЕТАЛЛ: РОЛЬ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов

*Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук
450065, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 30 ноября 1995 г.,
после переработки 18 октября 1996 г.

Исследован новый вид зарядовой неустойчивости в электроактивных полимерах, индуцированный изменением граничных условий на поверхности раздела металл — полимер. Изменение граничных условий осуществлялось путем плавления одного из электродов в экспериментальной ячейке типа «сэндвич»: металл — полимер — металл. Зарядовая неустойчивость проявляется в виде фазового перехода типа диэлектрик — металл, который возникает в момент плавления одного из электродов. Приведены многочисленные результаты исследования роли артефактов. Предложена модель, объясняющая некоторые особенности изучаемого явления.

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокопроводящее состояние в недопированных полимерах, обнаруженное в конце 80-х годов [1–3], до сих пор остается явлением удивительным и необъясненным. Прежде всего привлекают внимание очень малые величины пороговых воздействий, которые необходимы для осуществления фазового перехода типа диэлектрик — металл в таких полимерах [4]. В частности, порог по давлению составляет около 10^4 Па [5], а по полю 10^3 В/см [6]. Эти величины настолько малы, что говорить о каком-либо их существенном влиянии на энергетическую зонную структуру не приходится. Например, известно [7], что металлическое состояние в электроактивных полимерах типа полиацетилена достигается при давлениях около 10^{10} Па, что существенно больше. При этом переход связывали не с изменениями внутримолекулярных связей, для которых этого давления недостаточно, а с увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Можно предположить, что в системе металл — полимер — металл такие воздействия оказывают влияние на энергетическую зонную структуру полимера опосредованно, приводя к энергетически оправданным изменениям в полимерном образце. Это может произойти, например, за счет изменения плотности объемного или поверхностного заряда. В работе [8] сообщалось о генерации высокопроводящего состояния в полимерном образце при резкой ионизации ловушек в пике термостимулированного тока. При этом отмечалось, что для возбуждения высокопроводящего состояния, по-видимому, необходимо достичь определенной критической концентрации нескомпенсированного заряда в объеме образца. Такая концентрация создавалась путем подбора соответствующей скорости изменения температуры образца.

В работах [8, 9] было исследовано влияние ловушечных состояний на пороговые характеристики образования высокопроводящего состояния в полимерных пленках. Было показано, что путем увеличения концентрации ловушек можно достичь высокопроводящего состояния в образцах толщиной до 100 мкм, а не 0.1–1 мкм, как сообщалось

ранее.

В тонких (до 1 мкм) образцах велика роль поверхности, так как это место высокой концентрации дефектов, а следовательно, ловушек. Если учесть, что указанная толщина образцов соизмерима с глубиной проникновения объемного заряда, вызванного изгибом энергетических зон на поверхности, то можно предположить, что влияние поверхностных состояний на условия формирования высокопроводящего состояния может быть существенным. В работе [10] содержалось краткое сообщение о таком влиянии.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование роли поверхностных состояний на межфазной границе металл — полимер в процессе генерации высокопроводящего состояния в полимерной пленке.

Идея эксперимента заключалась в следующем. При контакте металла и полимера в результате выравнивания уровней Ферми и перераспределения зарядов происходит искривление зон вблизи поверхности (межфазной границы). Потенциальная энергия $V_b(z_0)$ носителей на расстоянии z от границы раздела определяет величину изгиба зон [11]:

$$V_b(z) = \begin{cases} V_0 - 2\pi e^2 N(z - z_0)^2 / \epsilon & \text{при } 0 < z < z_0, \\ V_0 & \text{при } z > z_0, \end{cases} \quad (1)$$

где z_0 — глубина распространения поверхностного заряда N в объем полимера. По различным оценкам величина z_0 отличается на порядок в зависимости от вида полимера и способа оценки [12, 13]. Обращает на себя внимание тот факт, что средняя величина $z_0 \sim 3$ мкм [13] сопоставима с толщинами пленок, на которых наблюдались ранее явления переключения в высокопроводящее состояние [4–6].

Используя выражение для $V_b(z_0)$, можно определить плотность поверхностного заряда

$$N = \epsilon W_0 / 2\pi(ez_0)^2, \quad (2)$$

где $W_0 = \varphi_p - \varphi_m$, φ_p и φ_m — работы выхода соответственно полимера и металла. Таким образом, изменить N возможно путем изменения соотношения работ выхода полимера и металла. Известно [14, 15], что некоторые металлы, как, например, индий, наиболее резко меняют φ_m при плавлении. Поэтому если в качестве одного из электродов использовать этот металл, то при температуре плавления на границе раздела полимер — металл может произойти резкое изменение поверхностного заряда, что, как ожидалось по аналогии с термостимулированным переключением [8], приведет к возникновению высокопроводящего состояния в полимерном образце.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы полимеры класса поли(фталидилиденарил)ов, в которых ранее наблюдались явления, связанные с генерацией высокопроводящего состояния [16]. Основные результаты представлены на примере типичного представителя этого класса полимеров — поли(фталидилиденбифенилен)а (ПФБ).

ПФБ хорошо растворим в хлороформе и циклогексаноне, что позволяет получать образцы полимера в виде качественных пленок различной толщины (от долей микрона [17] до десятков микрон). Для получения однородных пленок использовался метод центрифугирования раствора ПФБ в циклогексаноне.

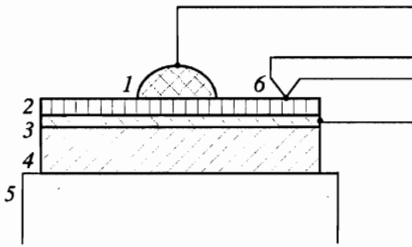


Рис. 1. Схематическое изображение измерительной ячейки: 1 — верхний электрод; 2 — полимерная пленка; 3 — нижний электрод; 4 — стеклянная подложка; 5 — нагревательное устройство; 6 — термопара

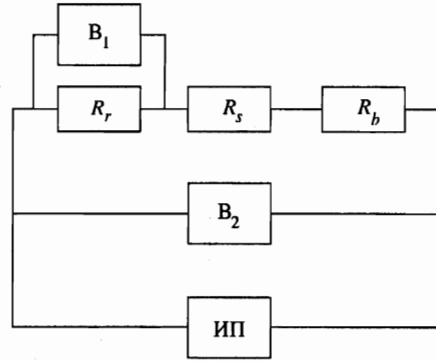


Рис. 2. Схема электрической цепи для измерения температурных зависимостей и снятия вольт-амперных характеристик. R_s — образец; R_r — эталонное сопротивление; R_b — балластное сопротивление; $V_{1,2}$ — вольтметры; ИП — источник питания

Для проведения электрофизических измерений пленка полимера изготавливалась на подложке из полированного стекла с плоским металлическим электродом (в дальнейшем — нижний электрод). Использовалось оптически полированное предметное стекло марки «Teget» или покровное стекло марки «Ilmglas». Экспериментальная измерительная ячейка представляла собой структуру типа «сэндвич» (рис. 1). Нижний электрод изготавливался путем термического напыления в вакууме двух слоев металла: внутреннего слоя из хрома или ванадия толщиной $\sim 200 \div 500$ Å для обеспечения хорошей адгезии к стеклу и контактного слоя из меди, золота, алюминия, кальция, и т. п. толщиной ~ 1000 Å для обеспечения хорошей проводимости и возможности присоединения электрических выводов.

В качестве электрода, расположенного на поверхности полимерной пленки (верхнего электрода), использовались различные металлы: индий, галлий, сплав Вуда.

Блок-схема экспериментальной установки изображена на рис. 2. Измерительная ячейка помещалась в нагревательное устройство, позволявшее нагревать ячейку до температуры $250\text{--}300$ °С. Напряжение на образце задавалось с помощью источника напряжения Б5-12. Балластное сопротивление R_b служило для ограничения тока, протекающего через образец, при этом его величина выбиралась из следующих соображений: $R_s \gg R_r$; $R_s > R_b/100$.

Первое условие определяется необходимостью того, чтобы эталонное сопротивление R_r вносило как можно меньшее возмущение в измерительную цепь, а второе связано с точностью измерительных приборов.

Измеряемый сигнал выделялся на эталонном сопротивлении и подавался на Y-координату самописца Н307. Развертка по X-координате осуществлялась при помощи сигнала с дифференциальной термопары медь — константан, один из спаев которой находился в контакте с образцом, а другой помещался в сосуд с тающим льдом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

а. Влияние температуры на электропроводность системы металл — полимер — металл

На рис. 3 представлена температурная зависимость тока, протекающего через полимерную пленку. На этом рисунке кривая 1 соответствует случаю, когда в качестве верхнего электрода использовался сплав Вуда, кривая 2 — при использовании индия, кривая 3 — при использовании галлия. На всех кривых наблюдается резкое увеличение электропроводности при температурах вблизи точек плавления электродных материалов. При понижении температуры исходная низкая проводимость системы металл 1 — полимер — металл 2 восстанавливается.

Рассмотрим подробнее случай с использованием сплава Вуда. При комнатной температуре полимерный образец имеет удельную проводимость $\sim 10^{-14}$ (Ом·см) $^{-1}$ (сопротивление образца ~ 10 ГОм). При повышении температуры до 40–45 °С в измерительной цепи возникают флуктуации тока, которым соответствуют изменения в падении напряжения на балластном сопротивлении величиной $1 \div 10\%$ от значения приложенного напряжения (рис. 4). Сопротивление системы нижний электрод — полимер — верхний электрод уменьшается при этом до 1–5 МОм. Область токовых флуктуаций существует при повышении температуры измерительной ячейки вплоть до температуры плавления верхнего электрода.

При достижении температуры плавления верхнего электрода (сплав Вуда, 68 °С) в измерительной цепи регистрируется резкое скачкообразное увеличение тока. Уменьшение напряжения на балластном сопротивлении в этом случае становится близким к величине приложенного напряжения. Величина сопротивления системы нижний электрод — полимер — верхний электрод составляет при этом $0.1 \div 5$ Ом.

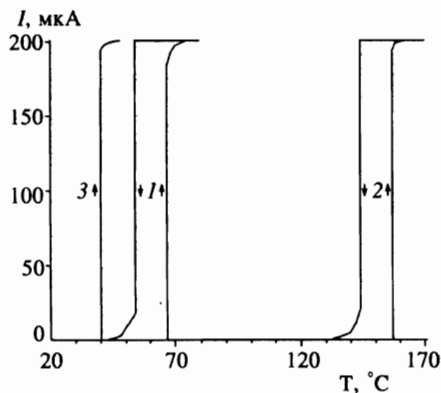


Рис. 3. Зависимость тока, протекающего через образец, от температуры при использовании в качестве верхнего электрода разных металлов: 1 — сплав Вуда; 2 — индий; 3 — галлий. Напряжение внешнего источника 10 В, стрелками обозначено направление изменения температуры, скорость нагрева ячейки 5 град/мин, толщина полимерного слоя 2 мкм

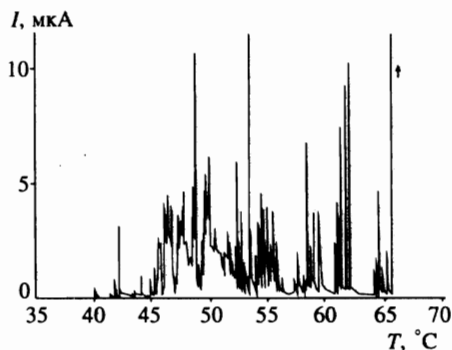


Рис. 4. Флуктуации тока в предпереходной области (температура образца ниже температуры плавления верхнего электрода, стрелкой показан переход образца в высокопроводящее состояние). Напряжение внешнего источника 10 В, скорость нагрева ячейки 5 град/мин, толщина полимерного слоя 2 мкм

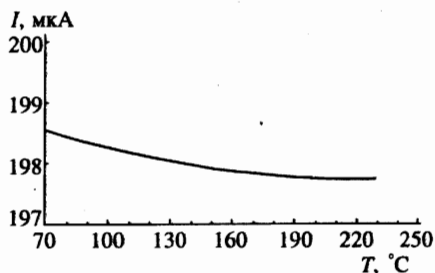


Рис. 5. Зависимость величины тока, протекающего через образец от температуры при нагреве образца выше температуры плавления верхнего электрода. Напряжение внешнего источника 10 В, скорость нагрева ячейки 5 град/мин, толщина полимерного слоя 2 мкм

Температурная зависимость проводимости этой системы имеет металлоподобный характер, так как при дальнейшем повышении температуры измерительной ячейки (до 250 °C) наблюдается увеличение сопротивления образца (рис. 5). Вычисленный при этом температурный коэффициент сопротивления равен $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что в пределах погрешности измерений совпадает с температурным коэффициентом сопротивления электродов. Температурная зависимость сопротивления собственно полимерного образца в данном случае маскируется свойствами электродов, однако следует отметить, что она в любом случае не имеет активационного характера.

Аналогичная картина наблюдается при использовании в качестве верхнего электрода индия (рис. 3, кривая 2). При повышении температуры измерительной ячейки до 125–130 °C в измерительной цепи наблюдаются нарастающие флуктуации тока и сопротивление образца уменьшается до величины 1–10 МОм. При достижении температуры плавления индия (156.2 °C) в измерительной цепи регистрируется скачкообразное увеличение тока, соответствующее уменьшению сопротивления образца до 0.1–5 Ом. При повышении температуры измерительной ячейки до 220 °C происходит незначительное увеличение сопротивления образца.

Наконец, при использовании в качестве верхнего электрода галлия (рис. 3, кривая 3), переход образца в состояние с низким сопротивлением происходит при повышении температуры измерительной ячейки до температуры плавления галлия (29.75 °C).

При понижении температуры измерительной ячейки процессы изменения проводимости происходят в обратном порядке. При достижении температуры кристаллизации верхнего электрода регистрируется скачкообразное уменьшение тока в измерительной цепи, показанное стрелками на рис. 3. Наблюдаемый гистерезис объясняется, по-видимому, инерционностью измерительной ячейки. При дальнейшем понижении температуры вновь наблюдается область токовых флуктуаций, а при комнатной температуре образец возвращается в исходное диэлектрическое состояние.

6. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики системы металл — полимер — металл

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленочных образцов при разных температурах показали, что можно выделить три типа ВАХ (рис. 6). Первый тип (рис. 6, кривая 1) наблюдается при начальной комнатной температуре, когда образец находится в диэлектрическом состоянии. Ему соответствует экспоненциальная зависимость, типичная для процессов переноса заряда через полимеры, которую часто объясняют процессами Френкеля — Пула [18].

Второй тип имеет степенной вид с показателем степени, близким к 2 (рис. 6, кривая

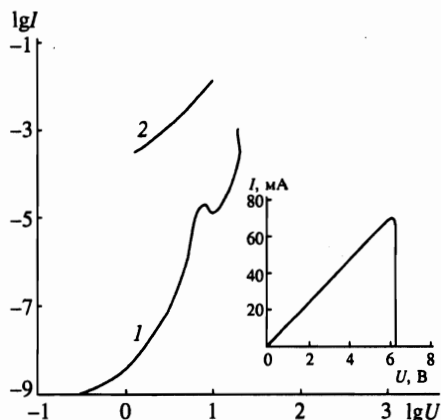


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики полимерного образца при разных температурах: 1 — ВАХ при $T = 20^\circ\text{C}$, 2 — ВАХ при $T = 60^\circ\text{C}$, на вставке изображена ВАХ при $T > T_{\text{melt}}$ электрода. В качестве легкоплавкого металла использовался сплав Вуда

2). Такая ВАХ наблюдается в области температур вблизи перехода, как при повышении температуры, так и при понижении. Необходимо отметить, что при обратном ходе температуры после переключений образца ВАХ этого типа наблюдается и при температуре начала измерений. Восстановление экспоненциальной ВАХ происходит по истечении определенного времени порядка 1 ч.

Обычно степенной характер ВАХ объясняют наличием в системе объемного заряда, который ограничивает процесс переноса заряда [19]. По-видимому, медленное восстановление исходного вида ВАХ можно объяснить большим временем рекомбинации объемного заряда.

Третий тип ВАХ возникает выше температуры плавления электрода и после перехода полимера в высокопроводящее состояние (рис. 6, вставка). Эта ВАХ имеет линейный омический вид.

в. Анализ роли артефактов

Резкое уменьшение сопротивления образца при плавлении верхнего электрода можно объяснить разными причинами. Во-первых, может возникнуть прямой контакт между электродами вследствие существования сквозных отверстий, неоднородностей и примесей в полимерной пленке.

Во-вторых, сопротивление может уменьшиться в результате электрического пробоя полимерной пленки в местах локальной неоднородности электрического поля.

В-третьих, расплавленный металл может диффундировать сквозь полимерную пленку, образуя металлические проводящие мостики.

Для проверки данных предположений был проведен ряд дополнительных экспериментов.

1. Сквозные отверстия и неоднородности. Были проведены эксперименты с полимерными пленками различной толщины. Изменение толщины полимерной пленки производилось путем последовательного нанесения слоев полимера из раствора одной концентрации. Предполагалось при этом, что каждое последующее нанесение слоя полимера уменьшает количество дефектов в предыдущем слое и ослабляет их вклад в эффект переключения по температуре. После нанесения каждого слоя образцы исследовались на предмет наличия эффекта. Было установлено,

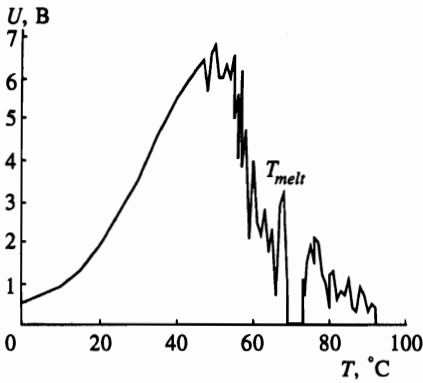


Рис. 7. Температурная зависимость контактной разности потенциалов в системе металл — полимер — металл. Видны флуктуации вблизи температурной области плавления верхнего электрода (сплав Вуда)

что эффект воспроизводится одинаково успешно вплоть до максимального числа слоев, равного восьми. Общая толщина полимерного слоя в этом случае составляла не менее 5 мкм.

Кроме того, на вопрос, важен ли фазовый переход в металле или важно его агрегатное состояние, ответил эксперимент с жидким металлическим электродом. При нанесении на полимерную пленку жидкой ртути в качестве верхнего электрода переключения образца в проводящее состояние не происходит. Следует отметить также, что в жидком состоянии такие металлы как сплав Вуда, индий, галлий, ртуть не смачивают полимерную пленку.

2. Электрический пробой. Было установлено, что переход в высокопроводящее состояние наблюдается вне зависимости от материала электродов и полярности приложенного напряжения.

Была сделана попытка определить минимальное напряжение внешнего источника, при котором наблюдается эффект переключения. Установлено, что величина этого напряжения по крайней мере меньше 1 мВ. Для разной толщины пленок это соответствует напряженности электрического поля от 10 до 100 В/см. Таких величин напряженности поля и разности потенциалов явно недостаточно для возникновения пробойных явлений в полимерной пленке. Согласно [20] пробойное напряжение в полимерах не менее 10^5 В/см.

Исследование температурной зависимости контактной разности потенциалов, возникающей в системе металл — полимер — металл, показало, что эта зависимость имеет особенность в виде флуктуаций потенциала в областях температур вблизи перехода, а при температуре плавления контактная разность потенциалов резко скачком уменьшается (рис. 7).

3. Металлические мостики в полимерной матрице. При анализе этого предположения была обнаружена зависимость эффекта переключения от величины протекающего тока. Условия эксперимента благоприятны для диффузии, и увеличение тока должно в еще большей степени способствовать образованию металлических мостиков. В нашем случае наблюдается противоположный эффект.

При увеличении протекающего тока через образец при температурах выше температуры плавления одного из электродов сопротивление образца начинает резко увеличиваться до полного перехода в низкопроводящее состояние. На рис. 6 (вставка) представлена ВАХ полимерной пленки, находящейся в проводящем состоянии. Ток линейно

растет при увеличении напряжения до пороговой величины I_{th} , после чего происходит срыв проводимости и образец переходит в состояние с промежуточной проводимостью. На вольт-амперной характеристике в этой области напряжений формируется участок с N -образным участком отрицательного дифференциального сопротивления. Величина I_{th} увеличивается при уменьшении толщины пленки и может достигать 2–3 А.

4. **Р е з у л ь т а т ы э л е к т р о н н о - м и к р о с к о п и ч е с к о г о а н а л и з а п о л и м е р н ы х п л е н о к.** Предположения о влиянии дефектов, пробоя и металлических мостиков на обсуждаемые явления были проверены во время прямых наблюдений полимерных пленок в просвечивающем электронном микроскопе [21]. При этом установлено, что полученная в процессе формования полимерная пленка прочная и однородная. После многократных циклических переходов полимерной пленки в проводящее состояние и обратно сквозных отверстий и следов пробоя не было обнаружено независимо от способов воздействия на образец.

Однако вопрос о термодиффузии атомов металла в полимер и их влиянии на процессы переноса заряда в полимерной пленке чрезвычайно важен. Тем более, что существует предположение, основанное на косвенных результатах экспериментов [22] (влияние магнитного поля на перенос заряда в проводящих каналах полимеров при сверхнизких температурах), о том, что именно диффузия атомов металла электрода в полимерный образец определяет все необычные свойства этой системы.

Сразу подчеркнем, что осуществить диффузию атомов металла в полимер можно, но условия, благоприятные для этого, достаточно жесткие: длительная выдержка (5–6 ч.) образца при токе близком к максимально возможному пороговому I_{th} (рис. 6, вставка) и при температуре выше температуры плавления металла, т. е. при наличии в образце высокопроводящей фазы. В этом случае за счет термической диффузии атомов металла в местах протекания тока происходит необратимый процесс, в результате которого проводимость полимера стабилизируется на определенном уровне. Электрофизические свойства образца становятся иными. В частности, исходное низкопроводящее состояние не восстанавливается после понижения температуры, отсутствует эффект «выключения» высокопроводящего состояния критическим током (рис. 6, вставка), исчезают области флуктуационной неустойчивости вблизи температур плавления — кристаллизации электродов.

Однако этот эксперимент позволил нам получить электронно-микроскопическое изображение областей полимера, по которым протекал ток. При исследовании полимерной пленки, подвергшейся указанной выше обработке, с помощью просвечивающего электронного микроскопа были получены изображения, типичное из которых представлено на рис. 8а. Темные области соответствуют местам протекания тока и диффузии атомов металла в полимер. Если образец находится в диэлектрическом состоянии, то независимо от величины приложенного напряжения и агрегатного состояния металлического электрода подобного декорирования не происходит (рис. 8б).

Размеры проводящих областей составляют 50–250 нм, что находится в хорошем согласии с оценками, приведенными ранее в работах [22, 23], полученными по результатам косвенных измерений с использованием жидких кристаллов и метода растекания тока. Кроме того, можно видеть, что эти области имеют внутреннюю структуру, разбиваясь на более мелкие образования.

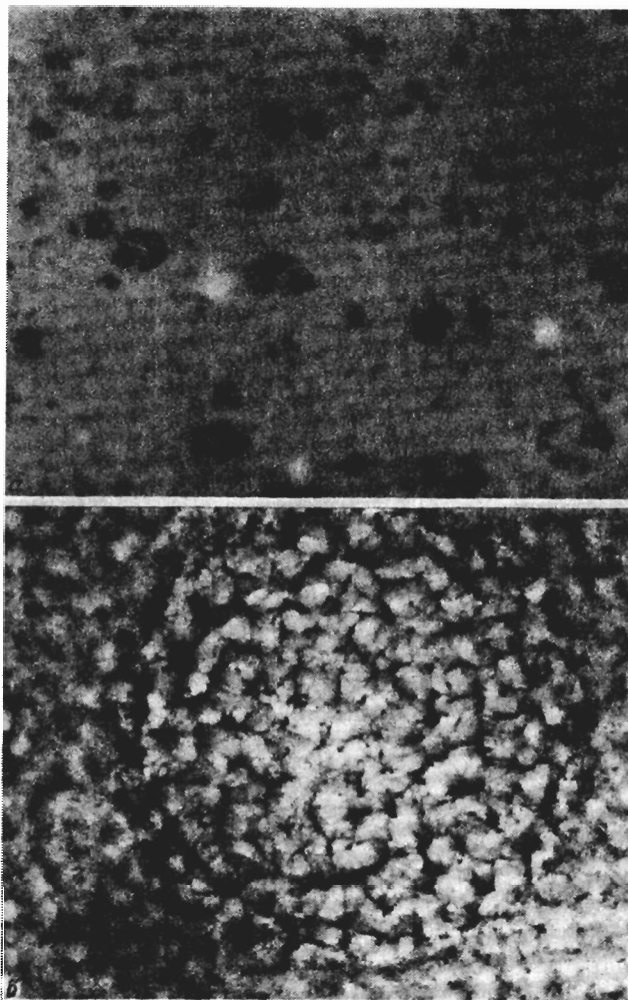


Рис. 8. Электронные микрофотографии полимерной пленки. Увеличение $2 \cdot 10^4$:
a — электронно-микроскопический вид диффузионно-декорированной электропроводящей пленки. Темные области на фотографии соответствуют местам протекания тока. Размер областей 50–250 нм; *b* — электронно-микроскопический вид образца, находящегося в диэлектрическом состоянии. Текстура типа «булыжной мостовой» обусловлена микрорельефом подложки

Можно констатировать наличие общих черт переключения в высокопроводящее состояние, инициированного плавлением верхнего электрода, и переключения, вызванного электрическим полем, одноосным давлением, термостимулированными токами. Это, металлоподобная температурная зависимость сопротивления образца, находяще-

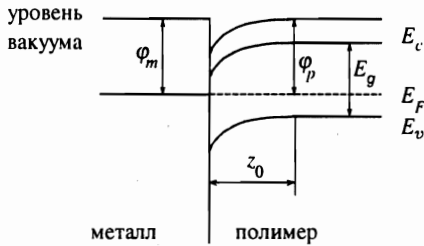


Рис. 9. Вид поверхностного потенциального барьера на границе раздела металл — полимер: φ_p и φ_m — работа выхода электронов соответственно для полимера и металла; E_g — ширина запрещенной зоны полимера; E_F — уровень Ферми; E_c и E_v — положение дна и потолка зон проводимости и валентной; z_0 — глубина проникновения объемного заряда

гося в высокопроводящем состоянии, высокий уровень проводимости чистого недопированного полимера, существование пороговой величины тока, протекающего через образец, реализация состояний с активационным механизмом проводимости и т. д.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ВЫВОДЫ

Наличие областей флуктуационного возбуждения тока в полимерной пленке при температурах ниже и выше температуры фазового перехода в жидкое состояние одного из электродов, совпадение температуры перехода в полимерной пленке в металлоподобное высокопроводящее состояние и температуры плавления электрода указывают на сильное влияние межповерхностного взаимодействия в контакте металл — полимер на сквозную проводимость образца.

На рис. 9 схематично изображен вид поверхностного потенциального барьера и связанной с ним области поверхностного заряда. Представлен случай, когда $\varphi_m < \varphi_p$ (φ_m — работа выхода металла, φ_p — работа выхода полимера), так как чаще основными носителями заряда в полимерах являются дырки. При таких условиях электроны будут переходить из металла в полимер и в полимере образуется область отрицательного объемного заряда [24].

Рассмотрим контакт металл — полимер с учетом допущений, характерных при рассмотрении барьера типа Шоттки [25]: переход между полимером и металлом однородный и резкий; поверхностные состояния отсутствуют; полимер однороден вплоть до границы раздела, на которой меняется скачком ширина запрещенной зоны (E_g); справедливо одноэлектронное приближение, т. е. электронное сродство (χ) определяется соотношением $\chi = \varphi - E_g$, а вклад поверхностных диполей и, соответственно, другие эффекты, влияющие на абсолютные величины φ_m , φ_p и χ , не изменяют разностей этих величин, когда два материала приводятся в контакт; параметры полимера φ_p , χ , E_g и z_0 не зависят от положения уровня Ферми.

При таких ограничениях высота потенциального барьера между полимером и металлом (φ_b) определяется как

$$\varphi_b = \varphi_m - \chi. \quad (3)$$

Термодинамическое равновесие, возникающее при установлении контакта металл — полимер, связано с выравниванием уровней Ферми (E_F). Нескомпенсированные в полимере заряды создают пространственный заряд плотности eN в области протяженностью z_0 .

Параболический потенциал $V_b(z_0)$ в (1) определяет для носителей величину изгиба зон на расстоянии z от границы раздела. Величина поверхностного заряда, знак и глубина его проникновения в объем полимерного образца зависят от соотношения работ выхода полимера и металла, акцепторно-донорных свойств некоторых групп полимера и других параметров контактирующих материалов [26]. В связи с этим рассмотрим возможное влияние изменения работы выхода металла на зарядовое состояние контакта металл — полимер, которое происходит при изменении агрегатного состояния металла.

Используя выражение (2) и результаты работы [15], где показано, что работа выхода металла не только зависит от температуры, но и имеет особенность при температуре фазового перехода твердое тело — жидкость, получаем

$$\begin{aligned} W_{01} &= \varphi_p - \varphi_{m1}, \\ W_{02} &= \varphi_p - \varphi_{m2}, \end{aligned} \quad (4)$$

где W_{01} и φ_{m1} — энергетические параметры металлического электрода при температуре ниже фазового перехода, W_{02} и φ_{m2} — те же параметры при температуре фазового перехода. Если они отличаются друг от друга, то плотность поверхностного заряда изменится на величину

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \varepsilon W_{01}/2\pi(ez_0)^2 - \varepsilon W_{02}/2\pi(ez_0)^2. \quad (5)$$

С учетом (4) получаем

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \varepsilon \Delta \varphi_m / 2\pi(ez_0)^2, \quad (6)$$

т. е. концентрация объемного заряда вблизи поверхности должна испытать наибольший скачок в точке фазового перехода, равный по величине $\varepsilon \Delta \varphi_m / 2\pi(ez_0)^2$. Таким образом, наиболее существенное влияние на изменение плотности поверхностного заряда в области контакта металл — полимер оказывает различие в работе выхода электронов из металла вблизи температуры плавления.

Для того чтобы определить роль параметра z_0 , оценим его согласно (2). Плотность поверхностного заряда была определена из анализа вольт-фарадных характеристик, полученных на системах металл — полимер — металл, и составила 10^{-7} – 10^{-8} Кл/см² и величина z_0 — соответственно 0.1–1 мкм. Обращает на себя внимание совпадение величин z_0 и критических толщин полимерных пленок ~ 1 –2 мкм, выше которых эффект изменения электропроводности, как правило, не наблюдается. Этот факт можно интерпретировать как явление «зарядовой неустойчивости», возникающей в полимерных образцах при толщинах близких к глубине распространения поверхностного заряда, сформированного на границе раздела металл — полимер. С учетом того, что в работе всегда используются два электрода и соответственно две поверхности, критическая толщина может быть удвоена.

Таким образом, весь объем полимера будет находиться в области действия поля наиболее плотной приповерхностной части объемного заряда. С другой стороны, неравновесный заряд возникает по всей толщине образца, в то время как в более «толстых» образцах существует область вне z_0 , в которой влияние поверхностного заряда менее существенно. В этой области неравновесный заряд формируется за счет «хвостов» приповерхностных состояний и потому концентрация его мала.

Рассмотрим случай, когда контактируют металл — индий и полимер — ПФБ. В работе [15] приведены результаты измерения зависимости работы выхода индия (φ_{In}) от

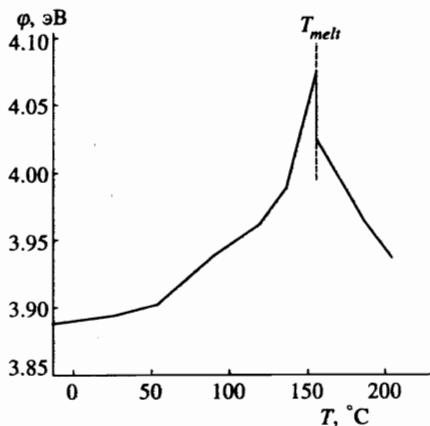


Рис. 10. Зависимость работы выхода электронов индия от температуры в окрестностях фазового перехода [15]

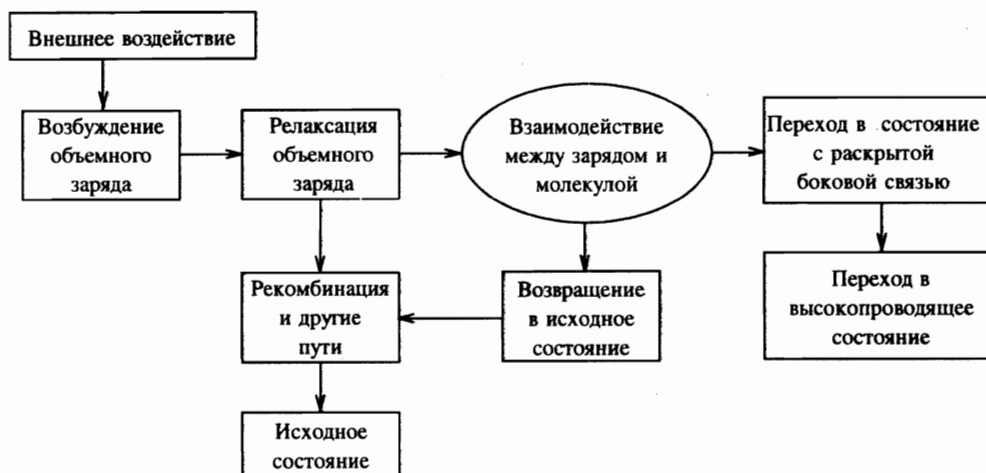


Рис. 11. Схема перехода в высокопроводящее состояние полимерной пленки в системе металл — полимер — металл

температуры (рис. 10); φ_{in} растет с увеличением температуры и при температуре плавления имеет максимальное значение ~ 4.1 эВ. Дальнейшее повышение приводит к резкому уменьшению работы выхода индиевого электрода.

Относительное изменение φ_{in} при T_{melt} составляет около 0.2 эВ. Согласно (6), относительное изменение поверхностного заряда $\Delta N/N$ близко к 80%. Очевидно, что только часть этого заряда будет перераспределяться в объеме полимера при температурах близких к фазовому переходу металла и влияние его будет зависеть от соотношения скоростей генерации заряда, эффективного сечения захвата ловушек и скоростей электронно-дырочной рекомбинации, коэффициентов диффузии носителей и т. п.

Пути рекомбинации и релаксации неравновесного заряда в полимере могут быть различными. Часть из них изображена на рис. 11. Под рекомбинацией подразумеваются все традиционные пути установления равновесного распределения. Однако возможен нетрадиционный путь, при котором заряд, взаимодействуя с молекулой полимера,

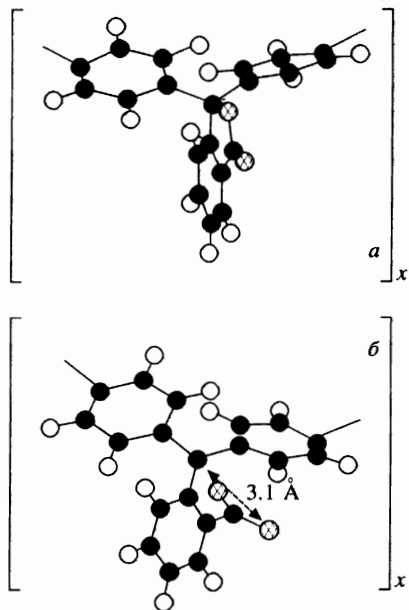


Рис. 12. Энергетически устойчивые состояния молекулы ПФБ [28]: *a* — электро-нейтральное состояние, *b* — состояние с открытой связью С–О в боковом фрагменте

приводит к трансформации ее электронной подсистемы путем раскрытия связи С–О в боковом фрагменте. Молекула тем самым переходит в новое состояние. На вероятность такого результата взаимодействия между молекулой ПФБ и элементарным зарядом было ранее указано в экспериментальной работе [27] и теоретической [28]. Причем это состояние характеризовалось как заряженное с некомпенсированным положительным зарядом на четвертичном углероде в скелетной части молекулы и отрицательным — на группе CO_2 в боковом фрагменте (рис. 12*b*). При относительно большой концентрации таких состояний, когда возникает перекрытие волновых функций соседних состояний, по-видимому и происходит переход в высокопроводящее состояние.

Как показали эксперименты по исследованию механизма взаимодействия свободных электронов и соединений, моделирующих электронное строение мономерного звена (метод отрицательной масс-спектрометрии), переход соединения в более высокоэнергетическое заряженное состояние происходит при энергиях, близких к энергиям тепловых электронов [29]. Сказанное означает, что энергии электрона из облака нестационарного объемного заряда может быть достаточно для инициирования в макромолекуле заряженных состояний за счет перехода ее в другое устойчивое состояние. Внешнее возбуждение, в данном случае скачок поверхностного потенциала, генерирует этот заряд. При большой концентрации заряженных состояний в принципе возможно формирование полярной решетки с соответствующей ей металлической наполовину заполненной подзоной.

Одним из следствий рассматриваемой модели должна быть зависимость данного явления от скорости изменения температуры образца. При малой скорости избыточный заряд вблизи поверхности будет успевать релаксировать к равновесному распределению, и критическая концентрация, необходимая для формирования проводящего состояния, не будет достигаться.

На рис. 13 представлена температурная зависимость проводимости полимерной

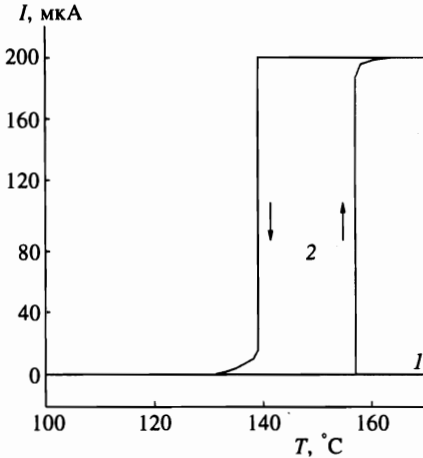


Рис. 13. Температурная зависимость проводимости полимерной пленки для разных скоростей нагрева: 1 — 0.1 град/мин; 2 — 5 град/мин. Стрелками обозначено направление изменения температуры

пленки при использовании индия в качестве металла для одного из электродов. Образец был помещен в термостатированную ячейку и скорость изменения температуры составила 0.1 град/мин (кривая 1). Переключение в высокопроводящее состояние отсутствует. Тот же образец демонстрирует переключение в высокопроводящее состояние при скорости изменения температуры ~ 5 град/мин (кривая 2).

Этот вывод косвенно подтверждается тем фактом, что в тонких пленках полимеров этого класса наблюдается эффект термостимулированного переключения в высокопроводящее состояние [30], который происходит при достижении концентрации объемного заряда определенной критической величины за счет термоионизации ловушек в объеме полимера при достаточно высокой скорости изменения температуры. При низкой скорости изменения температуры переключения в высокопроводящее состояние не происходит. Возникновение высокопроводящего состояния связывалось с формированием полярной подзоны вследствие взаимодействия электрон-фононных состояний между собой за счет обмена виртуальными фононами.

Природу флуктуаций тока (рис. 4) и контактной разности потенциалов (рис. 7) мы предлагаем рассмотреть с точки зрения явлений предплавления и постплавления. На существование области, предшествующей плавлению, — области предплавления, по-видимому, было впервые указано в [31]. В работе [32] была предложена теория кооперативных гетерофазных флуктуаций. В настоящее время многочисленные исследования фазовых переходов типа плавления (твердое тело — жидкость) показали, что все они сопровождаются определенными аномалиями физических свойств, которые возникают задолго до температуры плавления. Причем эти эффекты наблюдаются как при плавлении диэлектриков [33], металлов [34, 35], так и полупроводников [36].

При температурах значительно ниже температуры плавления вещества ($\Delta T \sim 20\text{--}150$ К) возникают отклонения в поведении теплоемкости [37], тепло- и температуропроводности [38], возникают области предплавления вблизи примесей [35], появляется поверхностный расплавленный слой, толщина которого увеличивается по мере приближения к точке объемного плавления [39]. Как показано в работах [33, 34, 36], в этой области температур наблюдаются температурные осцилляции вещества, подвергаемого плавлению. Причем процесс предплавления носит экзотермический флуктуационный характер и представляет собой набор тепловых импульсов с частотой повторения в ин-

тервале 0.05–0.45 Гц. Сравнение этих результатов с данными, приведенными на рис. 4, показали, что зарегистрированные флуктуации тока в системе металл — полимер — металл можно объяснить наличием эффекта предплавления в металле, использованном в качестве электрода. Согласно существующим представлениям о предплавлении, дефекты на поверхности металла, а тем более контакт с полимерными молекулами усиливают этот эффект, расширяя температурный интервал его существования [35].

Эффекты предплавления существенным образом влияют на энергетическую структуру контакта металл — полимер и, в частности, на величину приповерхностного заряда. Именно флуктуации этого заряда в полимере регистрируются как флуктуации тока. Этот вывод базируется на известном соотношении [40], в котором работа выхода электрона зависит от энергии взаимодействия атомов, потенциала ионизации, т. е. от тех параметров, которые претерпевают изменения в области предплавления. Таким образом, флуктуации приповерхностного заряда в случае пленок с толщиной порядка глубины его проникновения в объем образца фактически являются флуктуациями объемного заряда. Они «отслеживают» энергетические изменения в металлическом электроде и проявляются в виде флуктуаций тока в регистрирующей цепи.

Рассмотрим осцилляции контактной разности потенциалов, которые наблюдались в нашей экспериментальной структуре вблизи температуры фазового перехода металлического электрода (рис. 7). При увеличении температуры контактная разность потенциалов растет по экспоненте, что соответствует ее природе. Однако при достижении 45–47 °С рост прекращается и в экспериментальной структуре возникают низкочастотные флуктуации контактной разности потенциалов с частотой 0.01–0.005 Гц. При достижении температуры плавления металла контактная разность потенциалов уменьшается до минимального уровня и в системе вновь возникают низкочастотные осцилляции, которые регистрируются в интервале 20–30 °С выше температуры плавления.

Кривые на рис. 3, 4, 7 воспроизводятся при условии одинаковой предварительной подготовки образцов: одинаковая начальная температура, равное время выдержки при начальной температуре, которое должно превышать время релаксации заряда в системе металл — полимер — металл. По нашим оценкам, это время должно быть не менее 6 ч, что указывает на релаксационный характер явления. Если по какой-то причине полимерный материал изначально находился в высокопроводящем состоянии, то какие-либо особенности на зависимости контактной разности потенциалов от температуры в области фазового перехода отсутствовали.

Сравнение результатов, представленных на рис. 3 (кривая 1), рис. 4 и рис. 7, дает совпадение температур и температурных интервалов для областей предплавления, температуры плавления металла и области постплавления. По-видимому, отклонение температурной зависимости контактной разности потенциалов от экспоненциальной и наличие других температурных особенностей являются следствием возбуждения в полимерной пленке неравновесного объемного заряда при существенном изменении граничных условий на поверхности раздела металл — полимер в областях температур, соответствующих явлениям пред- и постплавления, и в области температуры плавления металла. Это, в частности, не противоречит факту генерации импульса термоэдс при плавлении металлов, отмеченному ранее [41].

Суммируя представленные в работе результаты, можно сказать следующее. Предложенная интерпретация механизма перехода в высокопроводящее состояние означает, что подобные переходы можно осуществлять самыми разными способами. Роль внешнего энергетического воздействия заключается в нарушении равновесного зарядового

состояния в приповерхностном слое полимера. Поверхность раздела металл — полимер удобна тем, что большая разница работ выхода электрона позволяет создать приповерхностный заряд большой плотности. Сам же переход в полимере происходит в результате специфического взаимодействия макромолекул с облаком неравновесного заряда. Такое взаимодействие приводит к появлению в макромолекуле заряженных состояний, и в каком-то смысле оно подобно эффекту самодопирования. Последующее перекрытие волновых функций новых состояний, при достижении ими критической концентрации, по-видимому, приводит к переходу полимера в высокопроводящее состояние.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. С. Корсакову за помощь в проведении измерений плотности поверхностного заряда.

Работа выполнена при поддержке научного фонда Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-19208а).

Литература

1. Н. С. Ениколопан, Л. Н. Григоров, С. Г. Смирнова, Письма в ЖЭТФ **49**, 326 (1989).
2. В. М. Архангородский, Е. Г. Гук, А. М. Ельяшевич, А. Н. Ионон, ДАН СССР **309**, 634 (1989).
3. А. Н. Лачинов, А. Ю. Жеребов, В. М. Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
4. А. Н. Лачинов, А. Ю. Жеребов, В. М. Корнилов, ЖЭТФ **102**, 187 (1992).
5. A. N. Lachinov, A. Yu. Zherebov, and V. M. Kornilov, Synth. Met. **44**, 111 (1991).
6. A. N. Lachinov and A. Yu. Zherebov, Synth. Met. **44**, 99 (1991).
7. A. Brillante, M. Hanfland, K. Syassen, and J. Hocker, Physica B **139/140**, 533 (1986).
8. A. N. Lachinov, A. Yu. Zherebov, and M. G. Zolotukhin, Synth. Met. **59**, 377 (1993).
9. A. Yu. Zherebov and A. N. Lachinov, Synth. Met. **46**, 181 (1992).
10. В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов, Письма в ЖЭТФ **61**, 902 (1995).
11. Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн, *Поверхности и границы раздела полупроводников*, Мир, Москва (1990).
12. С. А. Ненахов, Г. И. Щербина, А. Е. Чалых, В. М. Муллер, Поверхность вып. 3, 77 (1994).
13. А. Г. Липсон, Е. В. Кузнецова, Д. М. Саков, Ю. П. Топоров, Поверхность вып. 12, 74 (1992).
14. Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов, Р. Х. Архестов, ДАН **326**, 121 (1992).
15. Б. Б. Алчагиров, Х. Х. Калажиков, Х. Б. Хоконов, Изв. АН СССР Сер. физ. **55**, 2463 (1991).
16. M. G. Zolotukhin, A. A. Panasenko, V. S. Sultanova et al., Macromol. Chem. **186**, 1747 (1985).
17. J. R. Rasmusson, Th. Kugler, R. Erlandsson, et al., Synth. Met. **76**, 195 (1996).
18. G. A. N. Connell, D. L. Camphausen, and W. Paul, Phil. Mag. **26**, 541 (1972).
19. К. Као, В. Хуанг, *Перенос электронов в твердых телах*, Мир, Москва (1984).
20. Г. И. Сканави, *Физика диэлектриков*, Научно-техническая литература, Москва (1958).
21. V. M. Kornilov and A. N. Lachinov, Synth. Met. **53**, 71 (1992).
22. А. М. Ельяшевич, А. Н. Ионон, М. М. Ривкин и др., ФТГ **34**, 457 (1992).
23. О. А. Скалдин, А. Ю. Жеребов, А. Н. Лачинов и др., Письма в ЖЭТФ **51**, 3 (1990).
24. С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, Мир, Москва (1984).
25. W. Schottky, Z. Phys. B **113**, 367 (1939).
26. M. Logdlund, P. Dannetun, C. Fredriksson et al., Synth. Met. **67**, 141 (1994).
27. А. Н. Лачинов, М. Г. Золотухин, А. Ю. Жеребов и др., Письма в ЖЭТФ **44**, 272 (1986).
28. N. Johansson, A. Lachinov, S. Stafstrom et al., Synth. Met. **67**, 319 (1994).
29. Б. Г. Зыков, Ю. В. Васильев, В. С. Фалько и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 402 (1996).
30. A. N. Lachinov and A. Yu. Zherebov, Synth. Met. **55/1**, 530 (1993).
31. A. R. Ubbelohde, Trans. Far. Soc. **34**, 29 (1938).

32. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
33. Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, Письма в ЖТФ **21**, 85 (1995).
34. Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, Письма в ЖТФ **21**, 90 (1995).
35. E. A. Stern and Ke Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1872 (1988).
36. Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, Письма в ЖТФ **21**, 8 (1995).
37. Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, О. А. Набутовская и др., ЖЭТФ **89**, 2092 (1985).
38. В. Е. Зиновьев, В. Ф. Полев, С. Г. Талуц и др., ФТТ **28**, 2914 (1986).
39. W. Theis and K. Horn, *Phys. Rev. B* **51**, 7157 (1995).
40. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак, ДАН СССР **218**, 818 (1974).
41. В. В. Кокорин, В. А. Черненко, ФММ **61**, 1224 (1986).